

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-69512

(43) 公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/08		9155-4F		
27/00	1 0 1	7717-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-262970

(22) 出願日 平成3年(1991)9月13日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 原 寛保

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 池野 正行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 シリコン複合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 シリコーンゲルからなる基相とその表面に形成されたシリコーンエラストマーまたはシリコーンレジンからなる表面層とからなるシリコーン複合体の製造方法であって、硬化してゲル状の硬化物になるシリコーン組成物(A) からなる相を設ける工程、該相の表面に、前記組成物(A) と非相溶性を有する、硬化してエラストマー状もしくはレジン状の硬化物になるシリコーン組成物(B) からなる層を設ける工程、および組成物(A) からなる相と組成物(B) からなる層とを同時に硬化させる工程を有してなる製造方法。

【効果】 相対的に高い硬度、高い強度、高い耐溶剤性等を有し、硬度と厚さの調節が容易な表面保護層、および相対的に低い硬度、低い強度、高い耐溶剤性、粘着性等を有する応力緩和層からなる複合体を1回の硬化処理で製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコーンゲルからなる基相とその表面に形成されたシリコーンエラストマーまたはシリコーンレジンからなる表面層とからなるシリコーン複合体の製造方法であって、

(a-1) 1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均 0.025モル%以上がアルケニル基であり、該アルケニル基を除く少くとも2種の有機基がそれぞれ10モル%以上であり、かつ25℃における粘度が50～100,000 cPの範囲にある、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均 0.1～2個有するオルガノポリシロキサン、

(a-2) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1～50個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、該水素原子の数が前記オルガノポリシロキサン(a-1)中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個当たり0.3～2.0個になるように配合されるもの、および

(a-3) 付加反応触媒

を含有してなり、硬化してゲル状の硬化物になる硬化性シリコーン組成物(A)からなる相を設ける工程、

該相の表面に、

(b-1) 1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均0.05モル%以上がアルケニル基であり、かつ25℃における粘度が50～100,000 cPの範囲にあり、かつ前記オルガノポリシロキサン(a-1)中のケイ素原子に結合した全有機基のうち10モル%以上含有される有機基を含有しない、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン、

(b-2) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に5～100個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、該水素原子の数が前記オルガノポリシロキサン(b-1)中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個当たり0.3～2.0個になるように配合されるもの、および

(b-3) 付加反応触媒、を含有する、硬化してエラストマー状またはレジン状になる硬化性シリコーン組成物からなる層を設ける工程、および、

前記組成物(A)からなる相および組成物(B)からなる層を同時に硬化に供する工程を有してなる製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコーンゲルからなる基相と、該相の上に形成されたエラストマーまたはレジンからなる表面層とからなるシリコーン複合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコーンのゲル状硬化物は、所謂シリコーンゲルと称され、電気絶縁性、電気特性の安定性、柔軟性等の優れた特性を有するため、電気、電子部品のポッティング、封止用として、特にパワートランジスタ、IC、コンデンサ等の制御用回路素子が被覆し、

2

熱的および機械的障害から保護するための被覆材料として使用されている。

【0003】しかし、シリコーンゲルの表面は粘着性が強いので、ゴミやホコリが付着しやすく、また、シリコーンゲル上に成形物を重ね置きできない等の作業上の問題点がある。さらに、機械的強度が不十分であるため付着したゴミ等を除去する際に、シリコーンゲルが欠損したりする問題がある。上述したような欠点を解消する方法として、以下に述べるように、シリコーンゲル表面に表面保護層を設ける方法がある。

【0004】(1)シリコーンゲルの表面に、他の有機系高硬度樹脂の保護層を設ける方法、

【0005】(2)特公平1-25704号公報に記載されているように、シリコーンゲルの表面にオルガノハイドロジェンポリシロキサン等を付与し、ゲル表面に拡散させた後、加熱硬化させ、表面にエラストマー状もしくはレジン状のシリコーン層を設ける方法、

【0006】(3)特開昭61-277414号公報に記載されているように、未硬化状態のシリコーンゲル組成物の表面にオルガノハイドロジェンポリシロキサンを付与し、拡散しないうちに加熱して内側のシリコーンゲル組成物とオルガノハイドロジェンポリシロキサンが取り込まれた表面層を同時硬化させて、シリコーンゲル組成物の表面にシリコーンエラストマー層を設ける方法、

【0007】(4)硬化したシリコーンゲルの表面に、硬化によりシリコーンエラストマー層もしくはシリコーンレジン層になる組成物を付与し、それを硬化させて表面層を設ける方法等が知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記(1)の方法では、層間接着力が不十分のため層間剥離が発生しやすい。(2)の方法では、シリコーンゲル表面上にオルガノハイドロジェンポリシロキサンが未硬化のまま残存することのないように、シリコーンゲル中の残存官能基と反応する官能基を持ったオルガノハイドロジェンポリシロキサンの種類、量を選択しなければならず、あるいは硬化後洗浄または払拭する必要がある。(3)の方法では、加熱を行う際にはシリコーンゲル組成物は未硬化状態であるため、該組成物の表面に付与されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンが対流によってシリコーンゲル組成物中に巻き込まれる。その結果、表面層が不均一に硬化し、良好な保護層が得られない上に、表面保護層の厚さおよび硬度の制御が困難である。(4)の方法では、シリコーンゲル組成物を硬化した後にシリコーンエラストマー層もしくはシリコーンレジン層になる組成物を硬化するため、工程が煩雑になり、時間的にも不利である。

【0009】そこで本発明の課題は、シリコーンゲルからなる基相と、該基相と良好な密着性を有し信頼性の高いシリコーンエラストマーまたはシリコーンレジンで

3

きた表面保護相からなるシリコン複合体を簡単な工程で容易に製造することができる製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、シリコンゲルからなる基相とその表面に形成されたシリコンエラストマーまたはシリコンレジンからなる表面層とからなるシリコン複合体の製造方法であって、

【0011】(a-1) 1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均 0.025モル%以上がアルケニル基であり、該アルケニル基を除く少くとも2種の有機基がそれぞれ10モル%以上であり、かつ25℃における粘度が50~100,000 cPの範囲にある、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均 0.1~2個有するオルガノポリシロキサン、

【0012】(a-2) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1~50個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、該水素原子の数が前記オルガノポリシロキサン(a-1)中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個当たり 0.3~2.0 個になるように配合されるもの、および

【0013】(a-3) 付加反応触媒を含有してなり、硬化してゲル状の硬化物になる硬化性シリコン組成物(A)からなる相を設ける工程、該相の表面に、

【0014】(b-1) 1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均0.05モル%以上がアルケニル基であり、かつ25℃における粘度が50~100,000 cPの範囲にあり、かつ前記オルガノポリシロキサン(a-1)中のケイ素原子に結合した全有機基のうち10モル%以上含有される有機基を含有しない、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン、

【0015】(b-2) ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に5~100 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、該水素原子の数が前記オルガノポリシロキサン(b-1)中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個当たり 0.3~2.0 個になるように配合されるもの、および

【0016】(b-3) 付加反応触媒、を含有する、硬化してエラストマー状またはレジン状になる硬化性シリコン組成物からなる層を設ける工程、および、前記組成物(A)からなる相および組成物(B)からなる層を同時に硬化に供する工程を有してなる製造方法を提供するものである。

【0017】なお、本明細書において、シリコンゲルとはJIS K-6301に規定され、A型スプリング式硬度計で測定されたゴム硬度が0であるシリコン硬化物を意味する。また、ゲル状とは、シリコン硬化物がこのようなシリコンゲルの状態にあることを意味する。かかるシリコンゲルは、一般に、架橋度が低い3次元的網目

4

構造を有し、応力により変形して振動を吸収したり流動性を示す。これに対し、エラストマー状とは、前記A型スプリング式硬度計で測定されたゴム硬度が0より大~100 未満の範囲の硬度を有することを意味する。さらに、レジン状とは、前記A型スプリング式硬度計で測定されたゴム硬度が 100以上の硬度を有することを意味する。

【0018】シリコン組成物(A)

シリコン組成物(a)は(a-1)~(a-3)の成分を必須成分として含み、かつ硬化することによりゲル状の硬化物になるものである。

【0019】(a-1) オルガノポリシロキサン

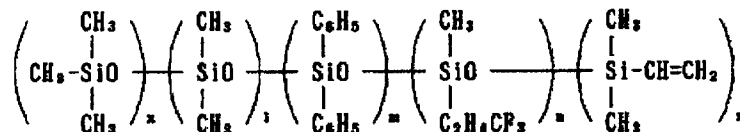
このオルガノポリシロキサン(a-1)は、1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均 0.025モル%以上がアルケニル基であり、該アルケニル基を除く少くとも2種の有機基がそれぞれ10モル%以上であり、かつ25℃における粘度が10~100,000 cPの範囲にある、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均 0.1~2個有するものである。1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうちアルケニル基の割合が平均 0.025モル%より少ないと、シリコンゲルが得られにくい。かかるアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。(a-1)成分の合成が容易であること、および多くの種類の触媒によって容易に反応することから、ビニル基が好ましい。

【0020】ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラールキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、あるいはこれらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~8の非置換または置換の1価炭化水素基が挙げられる。合成が容易なこと、および得られるシリコンゲルからなる基相の耐熱性や物理的性質が優れたものであることから、メチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましいが、後述する(b-1)成分と非相溶性である点から、(a-1)成分中にはこれらの有機基のうち、少くとも2種類が、全有機基に対して各々10モル%以上含有されることが必要とされる。

【0021】また、このオルガノポリシロキサン(a-1)の25℃における粘度は、50~100,000 cP、好ましくは100~10,000cPである。粘度が50cPよりも低いと、得られるシリコン組成物(A)が流れ易いために作業性が低下し、該組成物を硬化して得られる硬化物の損失正接等の物理的性質が不満足なものとなる。一方、粘度が100,000 cPよりも高くても得られる組成物の作業性が悪くな

る。

【0022】シリコン組成物(A)が硬化によりゲル状硬化物となるためには、(a-1)成分は、1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち、平均0.025モル%以上がアルケニル基であり、かつ、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均0.1~2個有するものであることが必要である。さらに、このオルガ*



〔ここで、x、yおよびzは、 $0 \leq x \leq 1.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 2$ 、 $x+y=2$ の正数；1、m、nはそれぞれ0または正の整数であり； CH_3- 、 C_6H_5- 、 $\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_5-$ のうち少なくとも2種がそれぞれケイ素原子に結合した全有機に対して10モル%以上となる様に適宜選択される〕

【0024】(a-2)オルガノハイドロジェンポリシロキサン

オルガノハイドロジェンポリシロキサン(a-2)は、前記(a-1)成分中のアルケニル基と反応してシリコンゲルを形成するもので、そのために、ケイ素原子に結合する水素原子が1分子中に少なくとも1個存在しなければならない。このような水素原子は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン分子鎖の末端、あるいは途中のいずれのケイ素原子に結合していてもよい。

【0025】オルガノハイドロジェンポリシロキサン(a-2)のケイ素原子に結合した水素原子以外の1個の原子もしくは基としては、前記(a-1)のオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合したアルケニル基以外の基として例示されたものと同様のものを例示することができる。(a-2)成分を容易に合成することができること、および得られるシリコンゲルの耐熱性がより優れたものとなることから、メチル基が好ましい。

【0026】(a-2)成分の配合量は、(a-1)成分中のケイ素原子に結合するアルケニル基1個に対して(a-2)成分中のケイ素原子に結合する水素原子が0.3~2.0個、好ましくは0.5~1.5個となる量である。0.3個より少ない量であると、得られるシリコンゲルに残存する未反応アルケニル基によって、基相の耐熱性が悪くなって

しまう。また、2.0個より多い量であると組成物(A)が硬化の際に発泡する恐れがある。

【0027】(a-2)成分は(a-1)成分と相溶性を有する必要があり、そのためには、後述するように、(a-2)成分の主有機基が、(a-1)成分が主に有する有機基(例えばメチル基)と親和性が高いように選択する必要がある。または組成物(A)が硬化によりゲル状になるためには、(a-2)成分は、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に1~50個有するものである必要がある。粘度は特に制限されないが、(a-2)成分を合成するのに容易で

*ノポリシロキサン(a-1)の分子構造は、直鎖状でも分岐状でもよい。これらの混合物の形でよい。

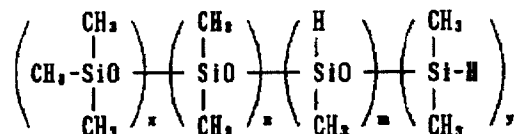
【0023】以上に述べたような(a-1)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば下記的一般式で表されるものが挙げられる。

【化1】

あること、および作業性がよいことから、25℃において10~1,000 cPの範囲であることが好ましい。

【0028】以上に述べたような(a-2)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記的一般式で表されるものが挙げられる。

【化2】



〔ここで、x、yは、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $x+y=2$ の正数であり；mとnは $0 \leq n \leq 250$ 、 $0 \leq m \leq 50$ 、 $0 \leq m+n \leq 250$ の整数である。〕

【0029】(a-3)付加反応触媒

付加反応触媒(a-3)は、(a-1)成分中のケイ素原子に結合するアルケニル基と、(a-2)成分中のケイ素原子に結合する水素原子との付加反応(ヒドロシリル化反応)を促進するものとして知られるいかなる触媒でもよい。通常、白金族金属系触媒が用いられ、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液等の白金系触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム黒とトリフェニルホスフィンとの混合物等のパラジウム系触媒、ロジウム触媒等が挙げられる。中でも塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液が好ましい。

【0030】これらの触媒の配合量はいわゆる触媒量でよい。通常、(a-1)成分と(a-2)成分との合計量に対して、0.1~100 ppm(触媒金属元素換算)の範囲である。

【0031】シリコン組成物(B)

シリコン組成物(B)は(b-1)~(b-3)の成分を必須成分として含み、かつ硬化することによりエラストマー状もしくはレジン状の表面層になるものである。

【0032】(b-1)オルガノポリシロキサン

このオルガノポリシロキサン(b-1)は、1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち平均0.05モ

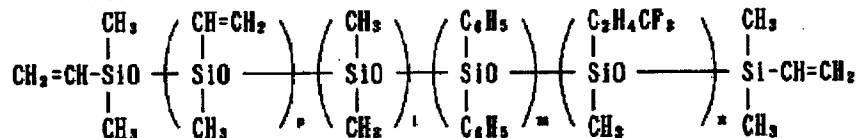
ル%以上がアルケニル基であり、かつ25℃における粘度が10~100,000 cPの範囲にあり、かつ前記オルガノポリシロキサン(a-1)中のケイ素原子に結合した全有機基のうち、10モル%以上含有される少くとも一種の有機基を含有しない、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するものである。1分子に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうちアルケニル基の割合が平均0.05モル%より少ないと、エラストー状またはレジン状の硬化物が得難い。かかるアルケニル基としては、(a-1)成分について例示のものが挙げられ、ビニル基が好ましい。

【0033】ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基としても、(a-1)成分について例示されたものと同様のものが挙げられ、好ましくはメチル基、フェニル基であるが、前述した(a-1)成分と非相溶性である点から(b-1)成分中には、(a-1)成分中のケイ素原子に結合した全有機基に対して10モル%以上含有される有機基のうちの少くとも一種を含有しないことが必要である。

【0034】(b-1)成分のオルガノポリシロキサン(25℃における粘度は、50~100,000 cP、好ましくは100~10,000cPである。粘度が50cPよりも低いと、得られるシリコーン組成物(b)が流れやすく、該組成物を硬化して得られる硬化物の物理的性質が不満足なものとなる。一方、粘度が100,000 cPよりも高いと、得られる組成物の作業性が悪くなる。

【0035】シリコン組成物(B)が硬化によりエラストマー状もしくはレジン状の硬化物になるためには、(b-1)成分は、1分子中に含有されるケイ素原子に結合した全有機基のうち、平均0.05モル%以上がアルケニル基であり、かつ、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するものである必要がある。

【0036】この (b-1) 成分は、(a-1) 成分に対して非相溶性を有する必要がある。相溶性を有するか、あるいは非相溶性であるかは、前述した様に (b-1) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基の種類および量ならびに (a-1) 成分の種類に依存する。代表的な*



〔ここで、 l, m, n, p はそれぞれ0または正の整数であり、 l, m, n のうち少くとも1つは0である。〕

【0041】 (b-2) オルガノハイドロジェンポリシロキ
サン

本発明に用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(b-2)は、前記(b-1)成分中のアルケニル基と反応してエラストマー状またはレジン状の硬化物を形成する。そのために、ケイ素原子に結合する水素原子が1分子中に少なくとも1個存在しなければならない。このよ

* 有機基について親和性の程度を述べると、メチル基、エチル基等の低級アルキル基等（便宜上第Ⅰ群という）は相互に親和性が高く、有機基が主としてこれらからなるオルガノポリシロキサン同士は一般に相溶性を有する。一方、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、含ポリエーテル基等（第Ⅱ群という）の基は前記の第Ⅰ群の基と親和性が低いので、主として第Ⅰ群の有機基からなるオルガノポリシロキサンと、主として第Ⅱ群の有機基を有するオルガノポリシロキサンとは相溶性を有しない。さらに具体的には、(b-1)成分が(a-1)成分に対し非相溶性を示す例として、下記のもの挙げられる。

【0037】例1) (a-1)成分: ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基がメチル基および3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、後者の3,3,3-トリフルオロプロピル基の割合が平均で30モル%以上であるオルガノポリシロキサン。

(b-1)成分：ポリジメチルシロキサン。

【0038】例2）(a-1)成分：ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基がメチル基およびフェニル基であり、後者のフェニル基の割合が平均で10モル%以上であるオルガノポリシロキサン。

(b-1)成分：ポリジメチルシロキサン。

【0039】例3）（a-1）ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基がメチル基および3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、後者の3,3,3-トリフルオロプロピル基の割合が平均で30モル%以上であるオルガノポリシロキサン、（b-1）ケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基がメチル基およびフェニル基であり、後者のフェニル基の割合が平均で10モル%以上であるオルガノポリシロキサン。

【0040】(b-1)成分のオルガノポリシロキサン分子構造は、直鎖状でも分岐状でもよい。これらの混合物の形でよい。以上に述べたような(b-1)成分のオルガノポリシロキサンとしては、下記の一般式で表されるものが挙げられる。

【化3】

うな水素原子は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン分子鎖の末端、あるいは途中のいずれのケイ素原子に結合していてもよい。

【0042】オルガノハイドロジェンポリシロキサン(b-2)のケイ素原子に結合した水素原子以外の基としては、前記(b-1)のオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合したアルケニル基以外の基として例示されたものと同様のものを例示することができる。(b-2)成分を容易に合成することができること、および得られるシリコ

ーゲルの耐熱性がより優れたものとなる点では、メチル基が好ましい。

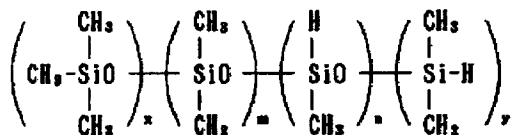
【0043】(b-2)成分の配合量は、(b-1)成分中のケイ素原子に結合するアルケニル基1個に対して(b-2)成分中のケイ素原子に結合する水素原子が0.3~2.0個、好ましくは0.5~1.5個となる量である。0.3個より少ない量であると、得られる表面層中に残存するアルケニル基によって、該層が有する耐熱性が悪くなってしまう。また、2.0個より多い量であると、得られるシリコーン組成物(B)が硬化の際に発泡してしまう恐れがある。

【0044】この(b-2)成分が前記(b-1)成分に対して相溶性を有するためには、(b-2)成分が有する有機基が(b-1)成分が有する主要な有機基と親和性の高い有機基である必要がある。上述した親和性の関係に照らして適当なオルガノハイドロジェンポリシロキサンを選択すればよい。

【0045】シリコーン組成物(b)を硬化させて得られる硬化物がエラストマー状もしくはレジン状のものになるためには、(b-2)成分は、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に5~100個有するものである必要がある。粘度は特に制限されないが、(b-2)成分を合成するのに容易であること、および作業性がよいことから、25℃において10~1,000 cPの範囲であることが好ましい。

【0046】以上に述べたような(b-2)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記的一般式で表されるものが挙げられる。

【化4】



〔ここで、x、yは、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $x+y=2$ の数；mとnは $0 \leq m$ 、 $3 \leq n \leq 100$ の整数である。〕

【0047】(b-3)付加反応触媒

(b-3)成分に用いられる付加反応触媒としては、(a-3)成分として説明したものと同様の触媒を使用することができる。配合量はいわゆる触媒量でよい。通常、(b-1)と(b-2)との合計量に対して、0.1~100 ppm(触媒金属元素換算)の範囲である。

【0048】また、組成物(B)の組成、および組成物(B)の使用量を変化させることによって、得られる複合体の表面層の硬度および厚さを調節することが可能である。具体的には、(b-1)成分中のアルケニル基の量、(b-2)成分中のケイ素原子結合水素原子(Si-H基)の量を増加することにより硬化物の硬度を上げることができ、組成物(B)の使用量(注入量)を増加することで表面層の厚さを厚くすることができる。

【0049】本発明の好ましい一態様においては、組成

物(B)に自己接着性シリコーン組成物を使用する。組成物(B)の自己接着性は、アルコキシシリル基とケイ素原子に結合した水素原子とを分子中に有するオルガノシロキサンあるいはアルコキシシリル基とケイ素原子に結合したアルケニル基とを分子中に有するオルガノシロキサン等を接着助剤として、組成物中に配合することによって達せられる。

【0050】その他の配合剤

シリコーン組成物(A)およびシリコーン組成物(B)には、さらに、必要に応じて、前記の成分以外にも、硬化性シリコーン組成物に從來添加することが知られている添加剤を添加してよい。例えばアセチレンアルコール化合物等の反応制御剤、炭酸マンガ、カーボンブラック等の難燃性付与剤、染料、顔料等の着色剤、耐熱安定剤、耐油安定剤等である。さらに、硬化して得られる硬化物の振動吸収性を向上させるために、内部に低沸点化合物を含む有機ポリマー充填剤等を必要に応じて配合してよい。ただし、これらの任意的な添加剤は、組成物(A)の場合には、硬化させて得られる硬化物がゲル状となること、組成物(B)の場合には、得られる硬化物がエラストマー状もしくはレジン状なることを阻害することがあってはならない。

【0051】シリコーン組成物(A)からなる相を設ける工程

シリコーン組成物(A)からなる相を設けるには、目的とする所定の形状の型内もしくは支持体表面に該組成物(A)を塗布する、噴霧する、注入する、射出する、押し出す、滴下する、落下させる等の方法がある。

【0052】シリコーン組成物(B)からなる層を設ける工程

上記のようにして設けられたシリコーン組成物(A)からなる相の表面に、シリコーン組成物(B)を塗布する、噴霧する、注入する、射出する、押し出す等の方法により適用し、組成物(B)の表面層を設ける。組成物(A)と組成物(B)とは、それぞれの主成分が非相溶性であるために、組成物としても非相溶性である。そのため、これらの組成物は積層したことによって相互に混合したり、拡散しあうことがない。

【0053】硬化工程

上記の工程により、未硬化の基相に未硬化の表面層が積層されたものが得られるが、これらを一体として同時に硬化処理に供する。これにより、シリコーンゲルからなる基相とエラストマーまたはレジンからなる表面層とからなるシリコーン複合体を得ることができる。硬化の条件としては、通常の硬化条件でよく、例えば60~150℃程度の温度で、30~180分程度の加熱処理でよい。

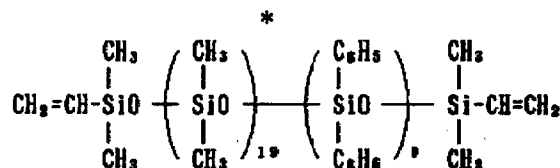
【0054】用途

本発明の方法により得られるシリコーン複合体は、内部のシリコーンゲル相が応力緩和相として、表面層であるシリコーンエラストマーまたはレジンの層が表面保護層

11

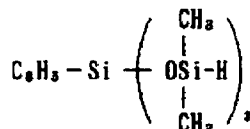
として効果的に機能するので、各種の電気、電子部品や半導体素子の表面の被覆剤として有用である。また、本発明のシリコン複合体は、各種のプラスチック、金属、ガラス等のいずれの基材の表面にも成形することができる。

【0055】



(式中、構成単位はランダムに配列されている)で表され、粘度700cPのオルガノポリシロキサン100重量部、下記式:

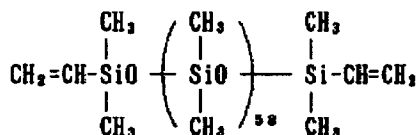
【化6】



【0056】で表され、粘度2cPであるオルガノハイドロジェンポリシロキサン3.8重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm(白金換算)を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(A-1)を得た。

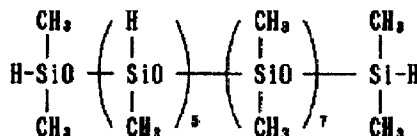
【0057】(2) 平均で下記式:

【化7】

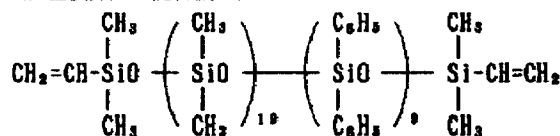


で表され、粘度100cPであるオルガノポリシロキサン100重量部、平均で下記式:

【化8】



【0058】(式中、構成単位はランダムに配列されている)で表され、粘度10cPであるオルガノハイドロジェンポリシロキサン7重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm(白金換算)を混合機に仕※



(式中、構成単位はランダムに配列されている)で表され、粘度700cPのオルガノポリシロキサン100重量部、

12

*【実施例】以下の記載において、粘度は25℃における値を示す。

実施例1

(1) 平均で下記式:

【化5】

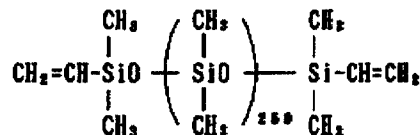
※込み、均一に混合して、シリコン組成物(B-1)を得た。

【0059】(3) シリコン組成物(A-1)20gを直径5cmのアルミシャーレに注入し、続けてその表面にシリコン組成物(B-1)2gを積層して積層物を得た。この積層物を温度60℃で2時間加熱したところ、粘着性のないエラストマー状の表面層と、耐寒性を有するゲル状の基相からなる透明なシリコン複合体が得られた。

20 【0060】実施例2

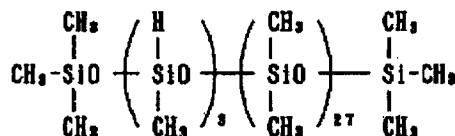
(1) 下記の構造式:

【化9】



で表され、粘度1000cPであるオルガノポリシロキサン100重量部、平均で下記式:

30 【化10】



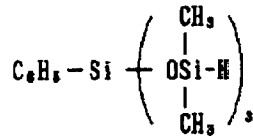
【0061】(式中、構成単位はランダムに配列されている)で表され、粘度28cPであるオルガノハイドロジェンポリシロキサン5重量部、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm(白金換算)および、充填剤として、結晶性シリカ粉末50重量部、を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(A-2)を得た。

【0062】(2) 平均で下記式:

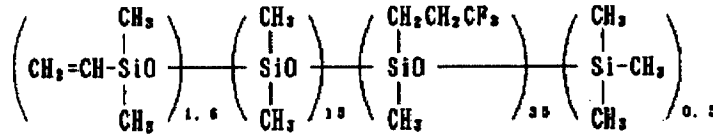
【化11】

下記の構造式：

【化12】



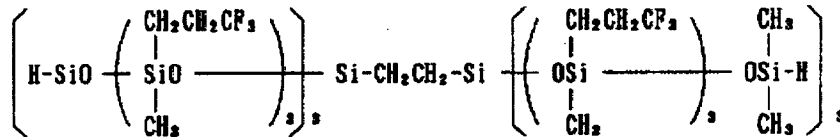
【0063】で表され、粘度2cpのオルガノハイドロジェンポリシロキサン7重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm（白金換算）を混合機に*10



（式中、構成単位はランダムに配列されている）で表され、粘度800cPのオルガノポリシロキサン100重量部、※

※下記の構造式：

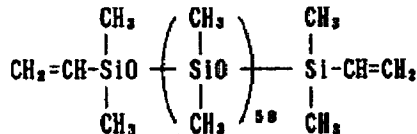
【化14】



【0065】で表され、粘度150cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン15重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm（白金換算）を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(A-3)を得た。

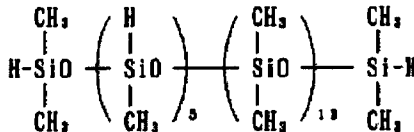
【0066】(2) 下記の構造式：

【化15】



で表され、粘度100cPのオルガノポリシロキサン100重量部、平均で下記の式：

【化16】



【0067】（式中、構成単位はランダムに配列されている）で表され、粘度10cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン8重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm（白金換算）を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(B-3)を得た。

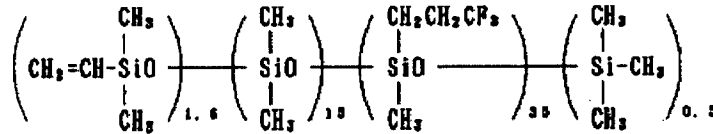
【0068】(3) シリコン組成物(A-3) 20gを直径5cmのアルミシャーレに注入し、続けてその表面にシリコン組成物(B-3) 2gを積層した。得られた積層物を温

*仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(B-2)を得た。前記のシリコン組成物(A-2) 20gを直径5cmのアルミシャーレに注入し、続けてその表面にシリコン組成物(B-2) 2gを積層した。得られた積層組成物を温度60℃で2時間加熱したところ、粘着性のないエラストマー状の表面層と、耐寒性を有するゲル状の内部層からなる透明なシリコン複合体が得られた。

【0064】実施例3

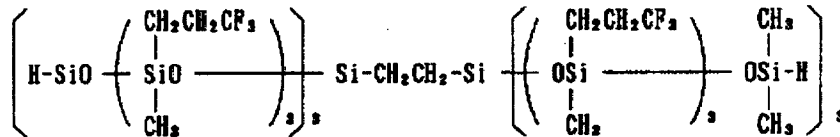
(1) 平均で下記の式：

【化13】



※下記の構造式：

【化14】

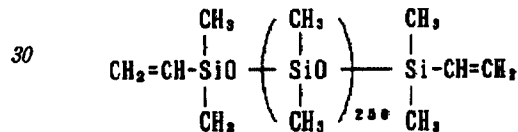


度60℃で2時間加熱したところ、粘着性のないエラストマー状の表面層と、耐寒性を有するゲル状の内部層からなる透明なシリコン複合体が得られた。

【0069】実施例4

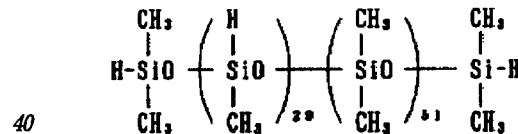
(1) 下記の構造式：

【化17】



で表され、粘度1000cPのオルガノポリシロキサン100重量部、平均で下記の式：

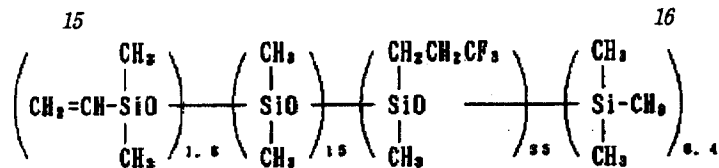
【化18】



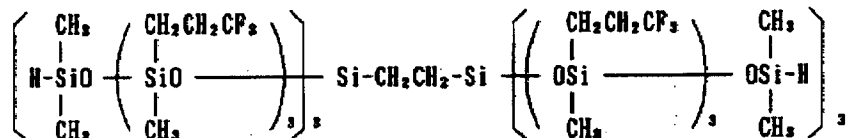
【0070】（式中、構成単位はランダムに配列されている）で表され、粘度100cPのオルガノハイドロジェンポリシロキサン5重量部、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液5ppm（白金換算）および、充填剤として、結晶性シリカ粉末50重量部、を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコン組成物(A-4)を得た。

【0071】(2) 平均で下記の式：

【化19】



(式中、構成単位はランダムに配列されている)で表さ *下記の構造式:
れ、粘度 800cPのオルガノポリシロキサン 100重量部、* 【化20】



【0072】で表され、粘度 150cPであるオルガノハイドロジェンポリシロキサン30重量部、および、塩化白金酸-2-エチルヘキサノール溶液 5ppm (白金換算)を混合機に仕込み、均一に混合して、シリコーン組成物(B-4)を得た。

【0073】(3) シリコーン組成物(A-4) 20gを直径5cmのアルミシャーレに注入し、続けてその表面にシリコーン組成物(B-4) 2gを積層した。得られた積層物を温度60℃で2時間加熱したところ、粘着性のないエラスト

マー状の表面層と、耐寒性を有するゲル状の内部層からなる透明なシリコーン複合体が得られた。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、相対的に高い硬度、高い強度、高い耐溶剤性等を有し、硬度と厚さの調節が容易な表面保護層、および相対的に低い硬度、低い強度、高い耐溶剤性、粘着性等を有する応力緩和層からなる複合体を1回の硬化処理で製造できる。